

001401942

WPI Acc No: 1975-51643W/197531

Water- and oil-repellant copolymers - prepd. from perfluoroalkyl and
vinylidene chloride

Patent Assignee: ASAHI GLASS CO LTD (ASAG)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 50049179	A	19750501			197531	B
JP 78022547	B	19780710			197831	
(53022547)						

Priority Applications (No Type Date): JP 7397274 A 19730831

Abstract (Basic): JP 50049179 A

Compsn. comprises copolymers of 4-16C perfluoroalkyl $\geq 40\%$ and
vinylidene chloride (I) 10-60%, and opt. $\text{CH}_2\text{CR}-(\text{COOR}')$ ($\text{R} = \text{H}$ or Me R'
= 1-18C alkyl) 2-15%. In an example, $\text{CH}_2\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 8g, I 12g,
 CCl_3Me 40g, and azobisisobutyronitrile 0.04g were sealed under N in a
100 ml. glass ampule, shaken at 65 degrees for 15 hr, and dild with 7:3
 $\text{CCl}_3\text{Me}-\text{CCl}_3\text{CF}_3$ to contain 0.2% solid.

Title Terms: WATER; OIL; COPOLYMER; PREPARATION; VINYLIDENE; CHLORIDE

Derwent Class: A14; P42

International Patent Class (Additional): B05D-005/00; C04B-041/26;

C09K-003/18; D06M-015/32

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-E07; A04-E10

Polymer Fragment Codes (PF):

001 012 02& 034 062 063 064 071 074 076 077 081 085 090 264 265 27& 28&
355 532 533 534 535 679 691

①日本国特許庁
特許公報

①特許出願公告

昭53-22547

①Int.Cl. ²	識別記号	②日本分類	庁内整理番号	④公告	昭和53年(1978) 7月10日
C 09 K 3/18		13(9) E 11	6575-4 A		
C 09 K 3/00		13(9) E 2	6575-4 A		
B 05 D 5/00		48 D 11	6859-47		発明の数 2
C 04 B 41/26		22 C 53	6512-41		
D 06 M 15/32		25(5) K 111	6365-47		(全 9 頁)

1

2

③撥水性能の優れた撥水撥油剤

①特 願 昭48-97274
②出 願 昭48(1973)8月31日
公 開 昭50-49179
③昭50(1975)5月1日
④発 明 者 浮橋寛
東京都世田谷区尾山台2の24の
11
同 林孝雄
横浜市神奈川区栗田谷62
同 福島好一
横浜市緑区東本郷町578の3
⑤出 願 人 旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2の1の2
⑥代 理 人 弁理士 内田明 外1名

⑦特許請求の範囲

1 炭素数4~16個のパーフルオロアルキル基を含有する重合し得る化合物を少なくとも40重量%及び塩化ビニリデンを10~60重量%の割合で構成単位として含む共重合体よりなる撥水性能の優れた撥水撥油剤。

2 炭素数4~16個のパーフルオロアルキル基を含有する重合し得る化合物を少なくとも40重量%、塩化ビニリデンを10~60重量%、及び一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOR}'$ (但し、式中のRは水素原子又はメチル基、R'は炭素数1~18個の直鎖状又は分岐状のアルキル基を夫々示す)で表わされる化合物を2~15重量%の割合で構成単位として含む共重合体よりなる有機溶剤溶解性及び撥水性能の優れた撥水撥油剤。

発明の詳細な説明

本発明は、撥水性能の優れた撥水撥油剤に関し、更に詳しく言えば、パーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物及び塩化ビニリデン、好ましくは更に特定のアクリレート又はメタクリレート

を特定割合で構成単位として含む共重合体よりなる有機溶剤溶解性及び撥水性能の優れた撥水撥油剤に関するものである。

従来より、パーフルオロアルキル基を含有する5 アクリル酸又はメタクリル酸エステルの如き化合物の重合体或いはこれとアクリル酸エステル、無水マレイン酸、クロロブレン、ブタジエン、メチルビニルケトンの如き他の重合し得る化合物との共重合体よりなる撥水撥油剤は知られている。
10 然るに、前記の如き従来の撥水撥油剤は、撥油性については満足し得る性能を有するのであるが、撥水性については必ずしも満足し得る性能を有するものでなかつた。この為、従来のパーフルオロアルキル基含有の撥水撥油剤は、ビリジニウム第4級塩型の撥水剤或いはパラフィン蠟の撥水剤などを併用して、撥水性を強化する等している。

而して、撥水撥油剤としては、水性媒体中に界面活性剤により乳化分散せしめたラテックス型のもの、有機溶剤に溶解せしめた溶液型のもの、エ

アゾール化したものなどがあるが、溶液型とするためにメチルアクリレート、ブチルメタクリレートの如きを共重合せしめて、有機溶剤に対する溶解性を付与するなどが知られている。
然るに、前記の如きメチルアクリレートやブチルアクリレートを共重合させる場合、溶解性は改善されるが撥水撥油性、特に撥水性能が低下してしまうという欠点認められる。また、撥水性能を低下せしめない様な酢酸ビニル、塩化ビニルの如きは、生成共重合体を有機溶剤に対して不溶

30 にしてしまう。
本発明者は、前記の如き問題点の認識に基づいて、撥水撥油性その他を低下せしめることなく、パーフルオロアルキル基含有の重合体からなる撥水撥油剤を、有機溶剤に対して溶解性とするための出来手段を提供するべく、種々の研究、検討を重ねた結果、次の様な興味深い知見を得るに至つた。即ち、塩化ビニリデンを特定割合でパーフル

3

オロアルキル基含有の重合し得る化合物に共重合せしめると、撥油性を損うことなく撥水性能を向上せしめ得ることを見出した。又、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートの如き特定のアクリレート又はメタクリレートを塩化ビニリデンと組合せてパーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物に共重合せしめると、撥水性能を向上せしめ且つ有機溶剤溶解性を改善せしめ得ることを見出したものである。

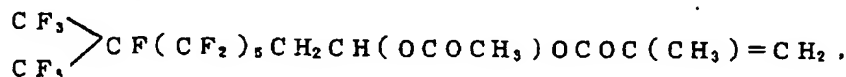
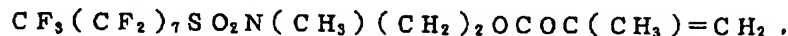
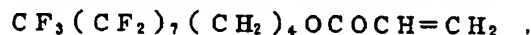
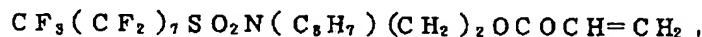
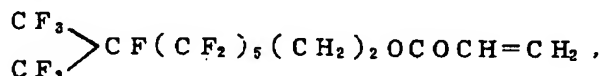
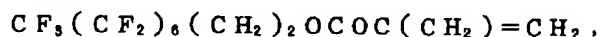
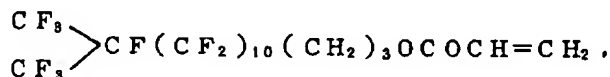
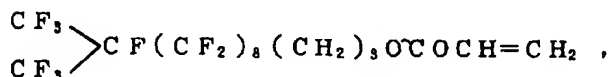
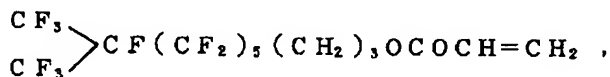
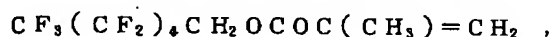
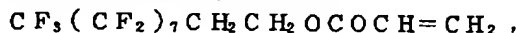
かくして、本発明は、前記知見に基いて完成されたものであり、炭素数4~16個のパーフルオロアルキル基を含有する重合し得る化合物を少なくとも40重量%及び塩化ビニリデンを10~60重量%の割合で構成単位として含む共重合体よりなる撥水性能の優れた撥水撥油剤を提供するものである。また、本発明は、前記の二種類の構成単位と共に更に一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOR}'$ (但し、式中のRは水素原子又はメチル基、R'は炭素数1~18個の直鎖状又は分岐状のアルキル基を夫々示す)で表わされる化合物を2~15*

4

*重量%の割合で構成単位として含む共重合体よりなる有機溶剤溶解性及び撥水性態の優れた撥水撥油剤をも提供するものである。

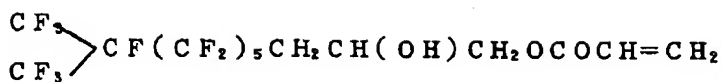
本発明の撥水撥油剤は、メチルクロロホルム等の塩素系溶剤その他の有機溶剤に良く溶解し、これによつて処理された繊維織物などに、優れた撥水撥油性を付与することが出来る。従つて、本発明の撥水撥油剤は、塩素系溶剤などに溶解せしめた溶液型のもので容易に調製し得るものである。後述の溶解性試験の結果からも明らかな様に、本発明撥水撥油の好ましいタイプの有機溶剤溶液は、室温又は常温程度では不溶物を析出することがなく、均一溶液として使用可能である。更に、本発明の撥水撥油剤は、柔軟性、触感などが良好であり、繊維織物などの風合いを損なうことがないという利点もある。

本発明において、パーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物としては、従来より公知乃至周知の化合物など、特に限定されずに種々のものを例示可能である。例えば、

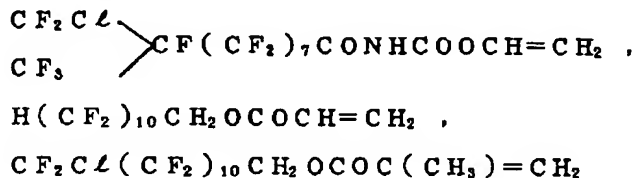


5

6



の如き炭素数4~20個のパーフルオロアルキル * 本発明におけるパーフルオロアルキル基含有の重
基を含むアクリレート又はメタクリレートで代表 5 合し得る化合物には、
される不飽和エステル類があげられ得る。また、*



の如き重合し得る化合物などもあげ得るのである
が、通常は前記の様な末端パーフルオロアルキル
基を含有するものの方が望ましい。

本発明において、一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOR}'$
で表わされる化合物としては、アクリル酸メチル、
アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリ
ル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル
酸ブチル、アクリル酸イソアミル、メタクリル酸
イソアミル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メ
タクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オク
テル、メタクリル酸オクテル、アクリル酸ラウリ
ルがメタクリル酸ラウリル、アクリル酸セチル、
メタクリル酸セチル、メタクリル酸ステアリの 25
如きが例示され得る。これらは、一種又は二種以
上で組合せ使用が可能である。本発明においては、
アクリル酸の $\text{C}_2\sim\text{C}_{12}$ アルキルエステル又はメタク
クリル酸の $\text{C}_4\sim\text{C}_{12}$ アルキルエステルが、特に
良好な結果を与え得ることが認められている。か 30
かる特定のアクリレート又はメタクリレートを塩
化ビニリデンと組合せて使用することにより、撥
水性、撥油性はもとより、有機溶剤溶解性及び被
処理布等の風合いが優れた撥水撥油剤とすること
が出来る。

本発明においては、塩化ビニリデンや一般式
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOR}'$ に相当する化合物との
反応性、入手の容易性その他を考慮するならば、
パーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物
として、一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2\text{Rf}$ 40
(但し、式中の Rf は4~16個の炭素原子をも
つ直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基、
 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は1~10個の
炭素原子をもつ直鎖状又は分岐状のアルキレン基

を夫々示す)で表わされるアクリレート又はメタ
クリレートを採用するのが、広範囲な商業的利用
及び性能面に対して特に有利であると言える。尚、
 Rf は炭素数6~12個のパーフルオロアルキル
基であることが、 R^2 は炭素数2~4個のアルキ
レン基であることが、特に望ましいものである。

本発明における共重合体について、塩化ビニリ
デンの共重合割合は、共重合体の全構成単位の
10~60重量%程度、特に15~40重量%程
度が適当である。パーフルオロアルキル基含有の
重合し得る化合物の共重合割合は、少なくとも
25重量%、好ましくは40重量%以上、特に
50~80重量%程度が適当である。又、特定の
アクリレート又はメタクリレートを更に共重合さ
せる場合には、通常2~15重量%程度、特に3
~10重量%程度の共重合割合が採用される。塩
化ビニリデンが少ないと撥水性の向上効果が認め
られず、また多いと撥水性が低下すると共に、撥
油性などが損なわれるので望ましくない。而して、
一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOR}'$ に相当する化合
物の共重合割合が少な過ぎる場合には、有機溶剤
溶解性が不十分になり、また多過ぎると撥水撥油
性能が低下してしまう。 35

本発明における共重合体には、前記のパーフル
オロアルキル基含有の重合し得る化合物、塩化ビ
ニリデン、更には一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOR}'$
に相当する化合物の他に、エチレン、酢酸ビニル、
弗化ビニル、塩化ビニル、スチレン、 α -メチル
スチレン、p-メチルスチレン、アクリル酸とそ
の低級アルキルエステル、メタクリル酸とその低
級アルキルエステル、アクリルアミド、メタクリ
アミド、ジアセトンアクリルアミド、メチロール

7

化ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ベンジルアクリレート又はメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、ビニルアルキルエーテル、ハロゲン化アルキルビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、アジリジニルアクリレート又はメタクリレート、グリシジルアクリレート、無水マレイン酸の如きパーフルオロアルキル基を含まない重合し得る化合物の一種又は二種以上を、共重合体の構成単位として共重合させることも可能である。これらのパーフルオロアルキル基を含まない重合し得る化合物を共重合させることによつて、撥水撥油性、溶解性以外に、耐ドライクリーニング性、耐洗滌性、柔軟性、触感などの種々の性質を適当に改善し得るものである。

本発明の共重合体を得るためには、原料の重合し得る化合物を、適当な有機溶剤に溶かし、重合開始源（使用する有機溶剤に溶ける過酸化化合物、アゾ化合物或いは電離性放射線など）の作用により、溶液重合させる方法が通常採用される。溶液重合に好適な溶剤は、トリクロロトリフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン、メチルクロロホルムなどである。その他、種々の重合反応の方式や条件が任意に選択でき、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、放射線重合など各種の重合方式も採用可能である。例えば、共重合しようとする化合物の混合物を、陰イオン性、陽イオン性あるいは非イオン性の界面活性剤などの存在下に水に乳化させ攪拌下に共重合させる乳化重合方法などでも良い。この場合、重合開始源として、有機過酸化化合物、アゾ化合物、過硫酸塩の如き各種の重合開始剤、更には γ -線の如き電離性放射線などが採用され得る。

かくして得られる本発明の共重合体よりなる撥水撥油剤は、通常は有機溶剤液の形態に調製されて使用され得る。例えば、前記の如く溶液重合によつて溶剤溶液型が直接に調製され得る。また、塊状重合法や乳化重合法など他の重合形式で得た共重合体を、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジオキサン、メチルクロロホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、テトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタンなどの適当な有機溶剤の1種または

8

2種以上の混合物中に溶解させても調製され得る。かかる溶剤溶液にジクロロジフルオロメタン、モノフルオロトリクロロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン等の噴射剤を添加して適当な容器に充填すれば、エアゾール型のものに調製可能である。その他、乳化重合法によつて水性乳濁型のものを直接調製して、かかる乳濁液として使用することも出来る。

本発明の撥水撥油剤は、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、メチルクロロホルムの如き塩素系溶剤、特にメチルクロロホルムに良く溶解し、優れた撥水性、撥油性を発揮し得る。この場合、塩素系溶剤中の撥水撥油剤共重合体の濃度は、特に限定ないが、通常は0.05~1.0重量%程度、特に0.1~0.4重量%程度が採用される。余りに低濃度の溶液では、撥水撥油性の付与が不十分になり、また余りに高濃度では経済的に不利であるばかりでなく、処理布の風合いが損われる。

本発明の撥水撥油剤は、被処理物品の種類や前記調製形態（溶剤溶液型、エアゾール型など）などに応じて、任意の方法で被処理物品に適用され得る。例えば、水性乳濁液や溶剤溶液型のものである場合には、浸漬塗布等の如き被覆加工の既知の方法により、被処理物の表面に付着させ乾燥する方法が採用され得る。又、必要ならば適当なる架橋剤と共に適用し、キユアリングを行なつても良い。尚、エアゾール型の撥水撥油剤では、これを単に被処理物に噴射吹き付けするだけで良く、直ちに乾燥して十分な撥水撥油性を発揮させ得る。更に、本発明の撥水撥油剤は、他の重合体プレNDERを混合しても良く、他の撥水剤や撥油剤あるいは防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、染料安定剤、防シワ剤など適宜添加剤を添加して併用することも勿論可能である。

本発明の撥水撥油剤で処理され得る物品は、特に限定なく種々の例をあげることが出来る。例えば、繊維織物、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石棉、レンガ、セメント、金属及び酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面およびブラスターなどがある。而して、繊維織物としては、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンの如き種々の合成繊維、レーヨン、アセテートの如き半

合成繊維、ガラス繊維、アスベスト繊維の如き無機繊維、或いはこれらの混合繊維の織物があげられる。

次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものでないことは勿論である。以下の実施例中に示す撥水性、撥油性については、次の様な尺度で示してある。即ち、撥水性はJIS L-1005のスプレー法による撥水性 α （下記第1表参照）をもつて表わし、撥油性は下記第2表に示す如く、 n -ヘ

第 1 表

撥水性 α	状 態
100	表面に付着湿潤のないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏面が完全に湿潤を示すもの

第 2 表

撥油性 β	混 合 物 組 成	
	n -ヘプタン (容量%)	ヌジヨール (容量%)
150	100	0
140	90	10
130	80	20
120	70	30
110	60	40
100	50	50
90	40	60
80	30	70
70	20	80
60	10	90
50	0	100
0	100%ヌジヨールを保持しない	

尚、撥水性 α 、撥油性 β に、十印を付したもの

は、それぞれの性能がわずかに良好なものを示す。

また、溶解性の試験は次の如く行なつた。即ち、撥水撥油剤共重合体濃度1.5重量%のメチルクロロホルム溶液を、湯煎上で加熱し、共重合体を完全に溶解させる。次いで、徐々に冷却し、白濁し始める温度を測定する。この温度を溶解性の尺度とする。温度が低い程、溶解性が良好であることを示している。

更に、風合いの試験は次の如く行なつた。即ち、JIS L-1079のB法（スライド法）による剛軟度を、未処理布および処理布について測定し、下記の式により算出する。なお、B法による剛軟度は、長さ15cm、巾2cmの試験布の端から5cmの部位についての曲げモーメントをJIS L-1079の式により算出する。

未処理布の剛軟度

柔軟性 = $\frac{\text{未処理布の剛軟度}}{\text{処理布の剛軟度}}$

処理布の剛軟度

柔軟性は数値が小さくなる程かたくなる事を示し、数値が1の場合には未処理布に等しい事を示している。

更に、触感については、処理布が未処理布と同程度の触感を有する場合を優、やや硬く感じられる場合を良、ごわつき感のある場合を可とした。実施例 1~7および比較例1~6

下記第3表に示した2種類の単量体の所定量（合計で20g）を内容積100mlのガラスアンブルに秤取し、40gのメチルクロロホルム、0.04gのアゾビスイソブチロニトリルを添加した。この混合物を窒素でバージしながら、ガラスアンブルをシールし、65℃で15時間振とうして共重合反応を行なわしめた。生成した共重合体溶液をそのままメチルクロロホルム70%、トリクロロトリフルオロエタン30%の混合溶媒で希釈して、固形分濃度0.2重量%の撥水撥油剤溶液を調製した。この希釈溶液にポリエステル65%-木綿35%の混紡布を浸漬し、マングルで絞り、100℃で2分間乾燥した。この様に処理した布の撥油性、撥水性、柔軟性および触感を測定した。これらの測定結果と溶解性を第3表にまとめて示す。なお第3表と第4表中

11

12

FAは $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$,
 FMAは $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$,
 VdC ℓ_2 は $\text{CH}_2=\text{CC}\ell_2$,
 MAは $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$,
 EAは $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$,
 BAは $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$,
 2-EHAは $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$,
 MMAは $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$,
 BMAは $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_4\text{H}_9$,
 2-EHMAは $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$,
 VACは $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$,
 VC ℓ は $\text{CH}_2=\text{CHC}\ell$,
 GMAは $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$,

$$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}$$

AZMAは $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ | \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$

を夫々示している。

第 3 表

	共重合体組成(重量比)	溶解性	撥油性	撥水性	柔軟性	触感
実施例 1	FA/VdC ℓ_2 40/60	21	90	80+	0.99	優
" 2	" 50/50	24	100	90	0.98	優
" 3	" 60/40	27	110	100	0.96	優
" 4	" 70/30	30	110	100	0.95	優
" 5	" 80/20	38	120	90+	0.91	優
" 6	FMA/VdC ℓ_2 60/40	25	110	100	0.92	優
" 7	" 70/30	27	110	100	0.88	良
比較例 1	FA/MA 70/30	16	90	50	0.92	優
" 2	FA/MMA 70/30	23	90	70	0.80	可
" 3	FMA/BA 70/30	17	90	70	0.91	良
" 4	FA/BMA 70/30	19	90	50	0.88	良
" 5	FA/2-EHMA 70/30	18	90	50	0.95	優
" 6	FA/VAC 70/30	>70	110	80+	0.87	可

実施例 8~19、比較例 7~9

下記第4表に示した3種ないし4種の単量体の所定量(合計で20g)を、内容積100mlのガラスアンプルに秤取し、30gのメチルクロロホルム、10gのイソブタノールおよび0.04gの40アゾビスイソバレロニトリルを添加した。この混合物を窒素でバージしながらガラスアンプルをシールし、50℃で15時間振とうして共重合反応を行なわしめた。なお塩化ビニルを使用する場合

は、他の単量体などをアンプルに秤取した後、これにニードルバルブを装着し、内容物を液体窒素で冷却して所定量の塩化ビニルを小型ボンベから導入し脱気した。

生成した共重合体溶液をそのままメチルクロロホルムで希釈して固形分濃度0.2重量%の撥水撥油剤溶液を調製した。ただし比較例7~9の場合はメチルクロロホルムには溶解しないので、メチルクロロホルム70%、トリクロロトリフルオロエ

13

タン30%の混合溶媒で希釈した。これらの希釈溶液にポリエステル65%-木綿35%の混紡布を浸漬し、マングルで絞り、100℃で2分間乾

14

燥した。この様に処理した布の撥油性、撥水性、柔軟性および触感の測定結果と、ポリマーの溶解性を第4表にまとめて示す。

15

16

第 4 表

	共 重 合 体 組 成 (重 量 比)		溶解性 ^①	吸 油 性	吸 水 性	柔 軟 性	触 感
実施例 8	FA/VdCℓ ₂ /EA	60/35/5	11	120	100	0.94	良
“ 9	FA/VdCℓ ₂ /BA	60/35/5	8	110	100	0.98	優
“ 10	FA/VdCℓ ₂ /2-EHA	60/35/5	7	110	90+	0.99	優
“ 11	FA-VdCℓ ₂ /BMA	50/47/3	5	100	90+	0.95	優
“ 12	“	60/35/5	7	120	100	0.93	優
“ 13	“	60/30/10	3	110	90+	0.90	良
“ 14	“	70/20/10	10	120	100	0.89	良
“ 15	FA/VdCℓ ₂ /2-EHMA	60/30/10	2	110	90+	0.95	優
“ 16	FMA/VdCℓ ₂ /BA	60/35/5	9	120	100	0.93	良
“ 17	FMA/VdCℓ ₂ /2-EHA	60/35/5	7	110	100	0.95	優
“ 18	FA/VdCℓ ₂ /2-EHMA/GMA	60/30/8/2	5	110	100	0.93	優
“ 19	FA/VdCℓ ₂ /2-EHMA/AZMA	60/30/8/2	3	120	100	0.92	優
比較例 7	FA/VdCℓ ₂ /BMA	60/35/5	69	120	100	0.81	可
“ 8	FA/VdCℓ ₂ /2-EHMA	60/35/5	62	110	90	0.89	良
“ 9	FMA/VdCℓ ₂ /2-EHA	60/35/5	67	110	90+	0.85	可

(9)

特公 昭53-22547

17

㊟引用文献

特 公 昭39-23093

特 公 昭43-7079

18

特 公 昭44-851

特 公 昭46-30480

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.